

文章编号: 0254-5357(2008)02-0081-06

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

土壤中持久性有机污染物分析的前处理方法

佟玲, 黄园英, 张玲金, 吴淑琪*

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 对土壤样品的前处理技术进行了研究。采用加速溶剂萃取法(ASE)提取土壤中有机氯农药和多氯联苯类化合物,并且与索氏提取结果进行了对比,结果表明,ASE完全能取代传统的索氏提取方法。对固相萃取(SPE)柱净化的不同填料进行了实验筛选。比较了浓硫酸磺化法和SPE柱净化法对土壤中有机氯农药及多氯联苯的净化效果。优化了有机氯农药、多氯联苯凝胶渗透色谱(GPC)的净化条件。当样品基质比较复杂时,采用凝胶渗透色谱结合固相萃取柱的前处理方法,能得到很好的净化效果。土壤样品中持久性有机污染物采用加速溶剂提取结合固相萃取前处理过程的回收率为68%~106%,精密度小于7.7%。

关键词: 有机氯农药;多氯联苯;加速溶剂萃取;凝胶渗透色谱法;固相萃取;气相色谱法;农药残留分析;土壤

中图分类号: O652.62; O657.71

文献标识码: A

Pre-treatment Methods for Analysis of Persistent Organic Pollutants in Soil Samples

TONG Ling, HUANG Yuan-ying, ZHANG Ling-jin, WU Shu-qi*

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In this paper, the study on pre-treatment technology for analysis of persistent organic pollutants in soil samples was reported. Accelerated solvent extraction(ASE) method was used to extract organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil samples and the results were compared with those from Soxhlet extraction(SE) method. It indicates that ASE can substitute for traditional SE method in extraction of persistent organic pollutants in soil samples. Different sorbents for clean-up column used in solid phase extraction(SPE) were selected by the experiments and the clean-up effect for organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil samples by SPE and sulphonation method were compared. The clean-up condition for gel permeation chromatography(GPC) was also optimized. The results of the study show that the method of GPC combined with SPE is suitable for the pre-treatment of soil samples with complicated matrix. And the average recoveries for the method of ASE combined with SPE is 68%~106% with the precision of less than 7.7% RSD.

Key words: organochlorine pesticides(OCPs); polychlorinated biphenyls(PCBs); accelerated solvent extraction(ASE); gel permeation chromatography(GPC); solid phase extraction(SPE); gas chromatography; pesticide residue analysis; soil

收稿日期: 2007-07-10; 修订日期: 2007-08-26

基金项目: 国土资源地质大调查项目资助(1212010511281)

作者简介: 佟玲(1980-),女,北京人,硕士,主要从事农药残留分析工作。E-mail: winter_tl@sina.com。

通讯作者: 吴淑琪(1955-),女,安徽庐江人,研究员。E-mail: wushuqi@cags.net.cn。

土壤污染已成为世界性问题。我国的土壤污染问题也较严重,据初步统计,全国至少有1300~1600万公顷耕地受到农药等一些化合物的污染。每年因土壤污染减产粮食1000多万吨,因土壤污染而造成的各种农业经济损失合计约200亿元。一些持久性有机污染物(POP_s)的残留最终也会通过食物链传递给人类^[1-2]。国际上规定的12种POP_s物质包括艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕(DDT)、氯丹、六氯苯、灭蚊灵、毒杀芬、七氯、多氯联苯(PCBs)、二恶英和苯并呋喃^[3]。这些化合物能在大气环境中长距离迁移并沉积回地球,对人类健康和环境造成严重危害。我国现行的国家标准检测方法采用索氏提取、浓硫酸净化等,该前处理方法存在试剂用量大,检测化合物单一等不足,并且现有测试方法均需将有机氯农药如六六六(HCH)、DDT与PCBs分离,然后分别测定,加大了工作量^[4-5]。国外农药类的检测分析方法主要是气相色谱-质谱(GC-MS)技术,例如美国EPA 6000方法系列中除规定用GC方法外,还规定用GC-MS-SIM(选择离子监测方式)方法测定566种农药及其他有机污染物。因此建立土壤中有机污染物的多残留检测方法势在必行。

由于样品基质的复杂性给目标化合物的分析带来较大困难,所以残留分析的关键技术在于样品的净化步骤。本文针对土壤样品基质的复杂性,研究了提取及净化方法。采用加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)提取,凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)结合固相萃取柱(solid phase extraction, SPE)净化的方法,建立了土壤中有机污染物的多残留分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

GC 2010 气相色谱仪(日本岛津公司),配有电子捕获检测器(ECD)。

DIONEX ASE 200 型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司);KL512/509J 型12位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技股份有限公司);LABOROTA 4001-efficient 旋转蒸发仪(德国Heidolph公司);凝胶渗透色谱柱(内径20 mm,长度250 mm,填料为SX-3, LabTech公司);DM-5 毛细管色谱柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm,美国迪马公司)。

固相萃取填料:佛罗里硅土(Florisil, 60~100目,美国sigma-aldrich公司);石墨化碳黑(Carb,

150~200目,中国农业大学提供);N-丙基乙二胺(PSA,美国cleanert Agela Technologies公司);YH-0616-03 多壁纳米碳管(MWNTs):长度10~40 nm,纯度大于90%,清华大学化工系提供;celite 545(分析纯)。

1.2 主要试剂及样品

标准溶液共22种组分(α-666、β-666、γ-666、δ-666、七氯、艾氏剂、反式-氯丹、顺式-氯丹、p-p'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、p-p'-DDD、o-p'-DDT、p-p'-DDT、PCB15、PCB28、PCB52、PCB101、PCB103、PCB118、PCB138、PCB204),购自国家标准物质研究中心,其中PCB103和PCB204为替代物。

正己烷、丙酮、乙酸乙酯、环己烷均为色谱纯;浓H₂SO₄(分析纯);无水Na₂SO₄(分析纯)。

样品:空白土壤为不含被测物的样品,实际土壤样品为江苏启东地区采集的样品。

1.3 土壤样品的提取

土壤样品经风干后,研磨过0.833 mm(20目)筛,保存待测。

索氏提取(SE):称取15 g土壤样品与5 g无水Na₂SO₄混匀后至于索氏抽提器中,圆底烧瓶中加入150 mL正己烷/丙酮(体积比1:1)的混合溶剂,在60℃下回流16 h。

加速溶剂萃取(ASE)称取土壤样品15 g,与1 g佛罗里硅土混匀(其中佛罗里硅土起到分散剂的作用)加入30 μL 5 μg/mL的PCB103和PCB204替代物后用正己烷/丙酮(体积比1:1)混合溶剂进行ASE提取。系统压力为10 MPa,温度为100℃,加热时间5 min,静态时间5 min,冲洗体积60%,循环2次^[6]。

以上两种方法收集的提取溶液经浓缩后,均用注射器过0.45 μm的有机滤膜并用环己烷/乙酸乙酯(体积比1:1)的混合溶剂定容至3 mL,待下一步GPC净化。

1.4 样品的净化

浓硫酸磺化:向100 mL分液漏斗中加入20 mL正己烷,然后将预净化的样品提取液转移至分液漏斗中,每次加入2 mL浓H₂SO₄,振摇静置分层后弃去H₂SO₄层,重复上述步骤,直至有机相无色透明。再向有机相中每次加入10 mL 20 g/L Na₂SO₄溶液,振摇静置分层后弃去水相,重复至有机相为中性为止。过无水Na₂SO₄漏斗除水后,浓缩,定容待测。

凝胶渗透色谱净化:提取液混匀后经GPC净化。定量环为2 mL,流动相为环己烷/乙酸乙酯(体积比1:1),流速为4 mL/min,收集11~20 min的流

出液。浓缩至 1 mL,待下一步 GPC 净化。

固相萃取净化:经 GPC 净化后的浓缩提取液过预先装填好的 SPE 柱。SPE 柱的填料依次为 1 cm 厚无水 Na₂SO₄、3 g 弗罗里硅土、0.5 g 石墨化碳黑和 1 cm 厚无水 Na₂SO₄。分别用正己烷/丙酮(体积比 1:1)混合溶剂 10 mL 及正己烷 20 mL 预淋洗柱子后,上样,再收集 20 mL 正己烷/乙酸乙酯(体积比 8:2)的洗脱溶剂。浓缩定容至 1 mL 后,待 GC-ECD 检测。

1.5 气相色谱条件

气相色谱进样口温度为 250 °C,不分流进样(不分流时间 1 min),进样量 1 μL。程序升温条件为:初始温度 120 °C(保持 2 min),以 4 °C/min 升至 220 °C(保持 5 min),再以 3 °C/min 升至 280 °C,50 °C/min 升至 300 °C,总分析时间为 62.4 min。载气为恒压 105 kPa 控制。ECD 检测器温度 320 °C,尾吹气流量 40 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

将 10 μg/mL 的 α-666、β-666、γ-666、δ-666、七氯、艾氏剂、反式-氯丹、顺式-氯丹、p-p'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、p-p'-DDD、o-p'-DDT、p-p'-DDT、PCB15、PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138 共 20 种化合物配制成 0.5、1、2、5、10、20 ng/mL 的混合标准溶液,其中 PCB15 浓度为其他化合物的 3 倍。然后加入浓度为 100 ng/mL 的替代物 PCB103、PCB204,其目的是考核分析结果的准确性及方法的回收率情况。22 种化合物的气相色谱图见图 1。

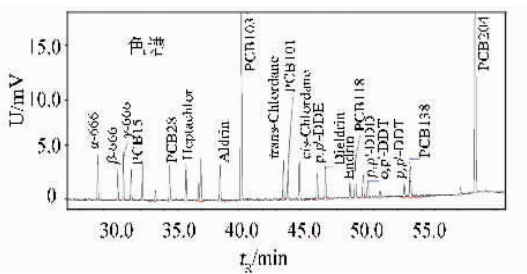


图 1 22 种化合物的 GC-ECD 色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 22 compounds by GC-ECD
各化合物浓度为 10 ng/mL。

各化合物的标准曲线参数见表 1。由表 1 可见,各化合物的线性相关系数均大于 0.993。

表 1 20 种目标化合物的标准曲线参数

Table 1 Parameters of calibration curves for 20 compounds

化合物	保留时间 <i>t_R</i> /min	校准曲线范围 ρ_B (ng·mL ⁻¹)	校准曲线参数		
			斜率	截距	相关系数
α-666	27.530	0.5~20	2024.5	342.4	0.995
β-666	29.153	0.5~20	1394.7	1369.6	0.997
γ-666	29.611	0.5~20	2051.6	292.0	0.998
PCB15	30.246	1.5~60	483.7	1431.2	0.996
δ-666	31.171	0.5~20	1895.1	22.4	0.995
PCB28	33.379	0.5~20	1810.9	1826.1	0.995
七氯	34.721	0.5~20	2010.7	210.8	0.998
PCB52	35.926	0.5~20	2088.2	2864.7	0.994
艾氏剂	37.493	0.5~20	1855.0	1601.6	0.998
反式-氯丹	42.666	0.5~20	2291.7	1710.4	0.998
PCB101	43.029	0.5~20	1857.7	1442.5	0.995
顺式-氯丹	43.961	0.5~20	2378.8	1065.9	0.999
p-p'-DDE	45.421	0.5~20	1546.0	838.0	0.999
狄氏剂	46.083	0.5~20	2042.1	503.7	0.997
异狄氏剂	48.084	0.5~20	1011.1	179.7	0.995
PCB118	48.512	0.5~20	2272.9	394.7	0.993
p-p'-DDD	49.168	0.5~20	1514.2	-138.6	0.997
o-p'-DDT	49.539	0.5~20	1182.6	-1155.9	0.999
p-p'-DDT	52.519	0.5~20	1040.5	-171.4	0.999
PCB138	53.018	0.5~20	2248.7	2039.5	0.997

2.2 提取方法的优化

加速溶剂萃取(ASE)是近年发展起来的样品前处理方法,已用于土壤中有有机氯农药、多氯联苯等的残留测定^[7-9]。本文比较了传统的索氏提取法和 ASE 法对有机氯农药及多氯联苯的提取效率。对空白加标样品和 4 个实际土壤样品(称样量为 10 g,添加水平为 1 ng/g 的混合标准品溶液,替代物 PCB103、PCB204 添加浓度为 10 ng/g)分别用 SE 和 ASE 进行提取,各样品的分析浓度结果见表 2。空白加标中目标化合物的理论浓度应为 10 ng/mL,替代物理论浓度应为 100 ng/mL。

从表 2 可以看出,SE 提取和 ASE 提取方法对空白加标回收率的偏差 < 25%(回收率数据由空白加标实测值和加标量比值得出,偏差由两组数据的差值和平均值的比值得出),SE 提取法各化合物的回收率在 79%~110%,ASE 的回收率在 77%~98%。实际样品的检出率也较为一致,个别化合物检出浓度偏差较大,分析可能原因为样品的不均匀性或前处理的偏差。由此可见,ASE 提取法完全能取代传统的 SE 提取法。SE 提取法试剂用量为 150 mL,用时 16 h;而 ASE 每个样品仅用 40 mL 溶剂 20 min 就能完成分析,不仅大大提高了分析效率,同时降低了对环境的污染,并且能实现自动化分析,减少了对分析人员的伤害。

表 2 加速溶剂萃取与索氏提取空白加标样品和实际土壤样品中的有机污染物^①

Table 2 Analytical results of organic pollutants in blank + standard and real soil samples after sample preparation by ASE and SE $\rho_B / (\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$

化合物	空白加标		样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
	ASE	SE	ASE	SE	ASE	SE	ASE	SE	ASE	SE
α -666	8.27	9.19	5.25	6.27	4.38	3.22	4.35	3.86	4.73	5.29
β -666	8.23	8.41	21.3	20.0	3.23	3.67	ND	ND	4.07	3.75
γ -666	8.37	9.38	1.50	2.70	2.97	3.63	1.76	2.55	3.91	6.02
PCB15	7.92	7.90	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ -666	7.79	8.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB28	9.59	8.54	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
七氯	9.04	10.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB52	9.45	9.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
艾氏剂	8.30	10.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB103	78.4	85.0	77.4	77.6	82.0	81.4	73.8	86.9	75.1	85.0
反式-氯丹	8.48	8.81	ND	ND	1.33	1.91	ND	ND	ND	ND
PCB101	8.78	8.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
顺式-氯丹	8.80	9.33	2.68	7.16	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$p p'$ -DDE	8.47	8.32	1312	1342	287.3	309.1	266.7	330.1	842.9	1001
狄氏剂	7.75	8.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
异狄氏剂	8.44	9.56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB118	9.04	9.98	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$p p'$ -DDD	8.71	8.87	36.4	38.1	6.06	5.73	4.33	5.31	11.6	13.5
$o p'$ -DDT	8.58	9.03	72.6	75.9	20.3	18.9	14.1	15.7	38.1	46.2
$p p'$ -DDT	9.80	9.88	221	339.8	111	111.8	82.1	99.4	258.4	352.9
PCB138	8.78	8.39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB204	82.8	96.7	82.4	81.7	89.1	89.4	71.9	85.5	75.4	88.6

① ND 表示未检出。

2.3 净化方法的选择

2.3.1 固相萃取柱净化填料的选择

样品的净化技术有很多种,如液-液分配、吸附色谱、GPC、SPE 等。目前 SPE 广泛地用于农药残留分析的净化过程,文献报道也较多^[10-12]。本文比较了不同填料对净化效果的影响,试用的 4 种混合填料净化系统分别为:3 g Florisil + 0.5 g Carb、3 g Florisil + 0.5 g PSA、0.5 g Carb + 0.5 g PSA、多壁纳米碳管(0.03 g MWNT^[13] + 0.09 g Celite545 混匀) + 5 g Florisil,对 22 种化合物的混合标准溶液进行添加回收试验,分别加入 1 mL 10 ng/mL 的标准品溶液和 1 mL 100 ng/mL 的替代物溶液于固相萃取柱中,用 20 mL 的正己烷/乙酸乙酯(体积比 8:2)混合溶剂进行淋洗。回收率数据列于表 3。

从表 3 可以看出,多壁纳米碳管对大部分被测物回收率大于 80%,但对 PCB15、PCB28、PCB118 的回收率小于 8%,且 20 mL 后的 10 mL 丙酮淋洗溶液也未被洗脱下来,说明多壁纳米碳管的吸附能力较强,不能用于这三个目标化合物的分析。Florisil + Carb 和 PSA + Carb 这两种组合的混合填料效果较好;但 PSA 的价格较高。通过综合比较

回收率及填料成本等因素,最终采用 3 g Florisil + 0.5 g Carb 的填料对土壤样品进行净化,能够去除样品中的脂肪类及大量色素类杂质。

表 3 不同填料的固相萃取柱净化各有机污染物的回收率

Table 3 Recovery test for organic pollutants by SPE with different sorbents

化合物	回收率 R/%			
	3 g Florisil + 0.5 g Carb	3 g Florisil + 0.5 g PSA	0.5 g PSA + 0.5 g Carb	0.03 g MWNTs + 0.09 g celite545 + 5 g Florisil
α -666	88.27	53.26	87.06	75.46
β -666	93.49	65.72	102.4	82.25
γ -666	89.84	63.43	98.81	88.02
PCB15	73.90	52.98	122.3	4.00
δ -666	69.96	61.09	80.27	76.32
PCB28	88.20	62.04	103.7	7.81
七氯	91.10	60.19	97.75	82.71
PCB52	119.5	60.49	120.2	88.31
艾氏剂	89.03	66.16	87.97	71.42
PCB103	82.74	65.79	85.37	98.95
反式-氯丹	82.19	66.81	86.83	129.2
PCB101	84.70	64.72	94.39	118.6
顺式-氯丹	86.09	67.89	89.88	118.2
$p p'$ -DDE	89.24	68.04	91.01	83.93
狄氏剂	103.1	81.30	118.9	85.88
异狄氏剂	87.33	69.80	85.55	96.89
PCB118	78.12	64.70	81.66	3.15
$p p'$ -DDD	103.8	74.42	101.7	77.72
$o p'$ -DDT	103.7	78.65	124.1	101.6
$p p'$ -DDT	95.26	59.72	99.83	119.9
PCB138	86.67	70.45	90.95	124.9
PCB204	88.27	53.26	87.06	105.9

空白添加样品(称样量为 10 g,添加浓度为 10 ng/g)经 ASE 提取后,用 3 g Florisil 和 0.5 g Carb 装填的 SPE 柱对其进行净化,淋洗条件见 1.4 节。重复测定 6 次,从表 4 结果可见,ASE 提取结合 SPE 净化的前处理过程回收率在 68% ~ 106%,精密度(RSD)小于 7.7%,说明选用 Florisil 和 Carb 混合填料进行净化的方法重现性很好,能够满足农药残留分析的要求。

2.3.2 凝胶渗透色谱净化方法的优化

凝胶渗透色谱(GPC)的原理基于体积排阻的分离。样品中分子量大的脂肪、色素、蛋白质等杂质能与较小分子量的目标化合物分离,达到净化的目的。GPC 技术作为样品净化技术在国外应用已较为普遍,GPC 在农药残留分析净化方面,尤其是对富含脂肪、色素等大分子的样品,具有明显的优势^[14-17]。

表 4 Florisil 和 Carb 混合填料固相萃取前处理的回收率

Table 4 Recovery test for organic pollutants by SPE with mixed sorbent of Florisil and Carb

化合物	回收率 $R/\%$						RSD/ $\%$
	1	2	3	4	5	6	
α -666	67.7	71.9	73.0	67.4	73.9	67.5	4.28
β -666	73.0	78.7	82.0	72.2	80.8	74.6	5.42
γ -666	72.1	78.4	80.6	71.4	80.7	75.0	5.40
PCB15	70.6	80.0	85.1	77.9	83.2	75.1	6.77
δ -666	71.6	80.8	83.1	72.6	85.8	76.3	7.38
PCB28	69.7	74.7	77.4	71.3	78.6	73.6	4.62
七氯	73.3	78.1	81.4	73.8	80.0	73.6	4.70
PCB52	71.9	76.1	80.1	74.1	77.9	74.1	3.92
艾氏剂	78.3	88.7	95.3	86.5	93.4	95.0	7.30
PCB103	78.3	81.1	86.0	79.7	83.4	87.4	4.33
反式-氯丹	76.5	81.1	86.5	81.6	84.0	82.2	4.08
PCB101	79.1	83.6	85.8	79.1	85.6	83.4	3.60
顺式-氯丹	72.8	77.4	81.8	74.6	77.8	74.9	4.15
p '-DDE	74.7	79.8	86.8	76.8	81.0	77.5	5.33
狄氏剂	68.0	75.6	82.8	75.0	78.7	74.9	6.45
异狄氏剂	95.6	106	95.5	86.6	101	89.8	7.40
PCB118	72.5	77.3	80.5	74.3	76.6	74.9	3.65
p '-DDD	74.8	81.3	84.9	75.9	80.1	78.3	4.69
o '-DDT	76.7	85.0	91.6	79.4	84.8	77.8	6.88
p '-DDT	81.5	94.4	100.5	87.1	94.9	86.6	7.67
PCB138	74.6	81.5	85.9	77.4	82.3	78.9	4.94
PCB204	79.5	86.4	91.8	82.3	84.7	80.2	5.43

本文采用 GPC 对土壤样品中的大量色素类杂质进行净化,得到了很好的效果。对 GPC 柱子的规格、流动相的流速等条件进行了优化。流动相为环己烷/乙酸乙酯(体积比 1:1),选取了内径-长度为 10 mm × 250 mm 和 20 mm × 250 mm 的色谱柱进行分析。内径为 10 mm、流速为 3 mL/min 时,目标化合物的流出时间为 3 ~ 16 min;内径为 20 mm、流速为 3 mL/min 时,目标化合物的流出时间为 16 ~ 25 min。目标化合物流出时间太早不能很好地和大分子色素分开,流出时间太晚,流动相用量过大,成本高且分析时间长。本文确定了 20 mm × 250 mm 的色谱柱,流速为 4 mL/min 的条件进行净化。混合标准溶液进行分段收集,以便确定馏分的收集时间。分别收集了 0 ~ 11 min、11 ~ 12 min、12 ~ 20 min、20 ~ 24 min 的馏分,浓缩后测定其浓度。大部分化合物集中在 12 ~ 20 min 的时间流出,少量的 β -666 和 δ -666 在 11 ~ 12 min 流出。本文确定了 11 ~ 20 min 的收集时间段。

图 2 为标准品及实际样品的 GPC 淋洗曲线。从图中可以看出,收集 11 ~ 20 min 的洗脱液时能够排除样品中一部分色素类的干扰杂质。

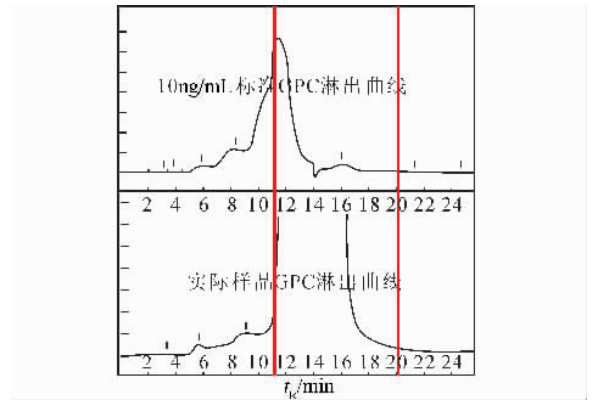


图 2 标准品及实际样品的 GPC 淋洗曲线

Fig. 2 Elution curves of standard solution and practical sample with GPC purification

2.3.3 不同净化方法的比较

比较了空白添加样品采用传统的浓硫酸磺化法、SPE 和 GPC 对土壤样品的净化效果,结果见表 5 其中 SPE 及 GPC 的分析条件为上述优化好的参数。有机氯农药的传统净化方法为浓硫酸磺化法,该法净化较为彻底,但对于狄氏剂、异狄氏剂这两种化合物加标回收率都低于 20%(表 5),说明这两种化合物经磺化后被破坏。

表 5 空白添加样品不同净化方法的回收率

Table 5 Recovery test of different clean-up method for organic pollutants in blank added samples

化合物	回收率 $R/\%$			
	浓硫酸磺化	SPE	GPC	SPE + GPC
α -666	124	66.0	112	91.0
β -666	97.0	71.0	97.0	97.0
γ -666	125	81.0	109	105
PCB15	94.0	71.0	81.3	69.0
δ -666	102	61.0	101	117
PCB28	80.0	61.0	71.0	114
七氯	134	103	137	90.0
PCB52	107	114	86.0	100
艾氏剂	110	125	97.0	101
PCB103	80.8	74.2	104	74.9
反式-氯丹	112	69.0	138	77.0
PCB101	128	72.0	100	98.0
顺式-氯丹	113	68.0	80.0	77.0
p '-DDE	104	68.0	131	96.0
狄氏剂	10.0	67.0	104	84.0
异狄氏剂	16.0	71.0	106	90.0
PCB118	87.0	74.0	79.3	86.0
p '-DDD	83.0	80.0	132	73.0
o '-DDT	105	78.0	87.0	110
p '-DDT	99.0	68.0	90.0	101
PCB138	88.0	62.0	124	99.0
PCB204	89.5	72.3	113	96.0

对2个实际土壤样品进行了磺化法净化分析, 替代物回收率在45%~80%, 说明对于基质相对复杂的样品, 经过多次磺化和除 H_2SO_4 等步骤后, 目标化合物损失较大, 回收率偏低。

由表5可以看出, 磺化法不适应于狄氏剂、异狄氏剂的净化。单独SPE、GPC和SPE结合GPC的净化方法, 对于22种化合物的添加回收率数据均大于60%, 能满足残留分析的要求。因此当样品基质相对干净时采用SPE的净化方法就能得到很好的净化效果, 当样品含有大量油脂及色素时采用GPC结合SPE的净化方法也能满足分析要求。

3 结语

土壤样品中的有机污染物采用加速溶剂萃取方法进行提取, 试剂用量少, 对环境污染低, 可实现分析自动化, 并能取代传统的索氏提取法。比较了传统的浓硫酸磺化法和固相萃取法对土壤样品中有机氯农药及多氯联苯类化合物的净化效果, 磺化法对大部分有机氯化物是适用的, 而且净化较为彻底; 但对于多残留分析含有狄氏剂、异狄氏剂时回收率偏低。用固相萃取柱净化法, 选取最佳的固相萃取填料弗罗里硅土和石墨化碳黑的混合填料, 能够去除样品中的少量色素、油脂类杂质。同时还优化了土壤样品凝胶渗透色谱的净化条件, 对于色素、油脂含量高的样品能起到很好的净化效果。样品基质相对干净时, 采用一步固相萃取净化, 样品基质较为复杂时, 采用凝胶渗透色谱结合固相萃取的净化方法, 能得到很好的结果。土壤样品中有机氯农药和多氯联苯类化合物采用加速溶剂提取结合固相萃取前处理过程的回收率在68%~106%, 精密度小于7.7%。

4 参考文献

- [1] 汪雨, 支辛辛, 张玲金, 等. 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中12种有机氯农药[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 301-305.
- [2] 汪雨, 张玲金. 常压微波技术萃取土壤中有机氯农药[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 15-18.
- [3] 李政禹. 国际上持久性有机污染物的控制动向及其对策[J]. 现代化工, 1999, 19(7): 5-8.
- [4] 黄业茹, 施钧慧, 唐莉. GC/MS分析环境样品中的多氯联苯(PCBs)[J]. 质谱学报, 2000, 21(3/4): 45-46.
- [5] 安琼, 董元华, 倪俊, 等. 气相色谱法测定禽蛋中微量有机氯农药及多氯联苯的残留[J]. 色谱, 2002, 20(2): 167-171.
- [6] Fatin Samara, Christina W Tsai. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River[J]. *Environmental Pollution* 2006, 139: 189-497.
- [7] 申中兰, 蔡继宝. 基质固相分散-加速溶剂萃取-气相色谱法测土壤中有有机氯农药残留[J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1318-1320.
- [8] Fatoki O S, Awofolu R O. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection[J]. *Journal of Chromatography A* 2003, 983: 225-236.
- [9] Koichi Saito, Andreas Sjodin, Courtney D Sandau. Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 373-381.
- [10] 许行义, 刘劲松, 庞晓露. 土壤中有机氯农药残留分析前处理方法研究[J]. 浙江科技学院学报, 2003, 15(增刊): 36-38.
- [11] 杨丽丽. 有机氯农药的固相萃取前处理技术和分析方法[J]. 北京工业大学学报, 2003, 29(1): 68-72.
- [12] 王芳, 蒋新. 土壤中有机氯农药的多残留分析技术[J]. 环境化学, 2004, 23(9): 591-595.
- [13] 张玲金, 谢文明. 多壁纳米碳管固相萃取测定水中的有机氯农药[J]. 分析测试学报, 2004, 23(增刊): 258-261.
- [14] 秦亚萍, 端裕树, 曹磊. 应用GPC-GC-MS快速测定农产品中的多种农药残留[J]. 现代科学仪器, 2007(1): 48-49.
- [15] 黄琼辉. 样品现代前处理技术在农药残留分析中的应用[J]. 农药科学管理, 2006, 27(5): 12-15.
- [16] 王静, 金芬. 农药多残留检测样品前处理技术研究进展[J]. 农业质量标准, 2007(1): 28-31.
- [17] 符展明, 应小毛. 食品中农药残留前处理技术的进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 171-172.